

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-158697
 (43)Date of publication of application : 12.06.2001

(51)Int.CI. C30B 29/36
 H01L 21/205
 H01L 21/324

(21)Application number : 11-338391

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
 DENSO CORP

(22)Date of filing : 29.11.1999

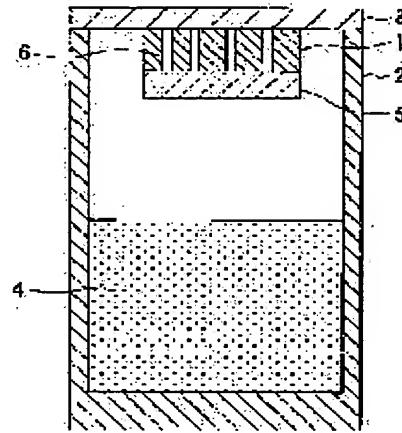
(72)Inventor : OKAMOTO ATSUSHI
 SUGIYAMA NAOHIRO
 TANI TOSHIHIKO
 KAMIYA NOBUO
 HIROSE FUSAO

(54) SILICON CARBIDE SINGLE CRYSTAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To seal micropipe defects present in a silicon carbide single crystal in the inside of the silicon carbide single crystal.

SOLUTION: A crystal substrate 1 is prepared. Opening parts of the micropipe defects 6 are coated with a coating material 5. When the crystal substrate is heat-treated, the micropipe defects 6 present in the crystal substrate 1 can be sealed in the inside of the crystal substrate 1. Then, the coating material 5 is removed, the silicon carbide single crystal is grown by using the crystal substrate 1 as a seed crystal. The grown silicon carbide single crystal is reused as the crystal substrate 1. The crystal substrate 1 is coated with the coating material 5 and the sealing process by the heat treatment is repeated. When the silicon carbide single crystal is grown by using the crystal substrate having sealed the micropipe defects as the seed crystal, since the micropipe defects are not succeeded in the sealed part, the micropipe defects can be sealed more by carrying out the sealing process reusing the grown silicon carbide single crystal as the crystal substrate 1.



- 1: 硬化性塗料層 (塗装層)
- 2: るつば
- 3: 基板
- 4: 硬化性塗料
- 5: 被覆材料
- 6: マイクロパイプ欠陥
- 7: 固着孔

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-158697

(P 2001-158697 A)

(43) 公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51) Int. C1.⁷

C 30 B 29/36
H 01 L 21/205
21/324

識別記号

F I

C 30 B 29/36
H 01 L 21/205
21/324

テマコード* (参考)

A 4G077
5F045
X

審査請求 未請求 請求項の数 8

O L

(全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-338391

(22) 出願日

平成11年11月29日(1999.11.29)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 岡本 篤人

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100100022

弁理士 伊藤 洋二 (外2名)

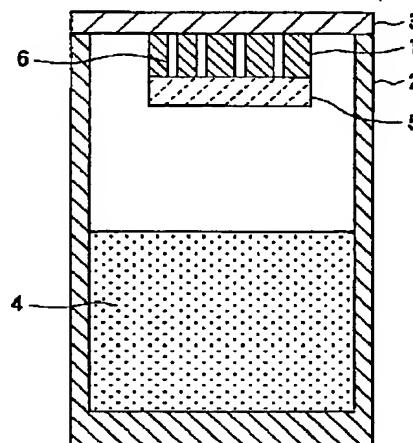
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化珪素単結晶及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化珪素単結晶に存在しているマイクロパイプ欠陥を炭化珪素単結晶の内部で閉塞させる。

【解決手段】 基板結晶1を用意し、マイクロパイプ欠陥6の開口部を被覆材料5で被覆する。そして、熱処理を施すと、基板結晶1に存在するマイクロパイプ欠陥6を基板結晶1の内部で閉塞させることができる。この後、被覆材料5を除去した後、基板結晶1を種結晶として炭化珪素単結晶を成長させ、この成長させた炭化珪素単結晶を再度基板結晶1として、基板結晶1を被覆材料5で覆い、熱処理による閉塞工程を繰り返す。マイクロパイプ欠陥が閉塞した基板結晶を種結晶として炭化珪素単結晶を成長させた場合、閉塞された部分ではマイクロパイプ欠陥が継承されないため、成長させた炭化珪素単結晶を再度基板結晶1として閉塞工程を行えば、よりマイクロパイプ欠陥を閉塞することができる。



- 1: 炭化珪素単結晶 (基板結晶)
2: 烟管
3: 蓋体
4: 炭化珪素
5: 被覆材料
6: マイクロパイプ欠陥
7: 閉塞孔

単結晶を用いることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1つに記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれか一つに記載の炭化珪素単結晶製造方法を用いて製造された、マイクロパイプ欠陥が閉塞された閉塞孔を有する基板結晶を種結晶として、該種結晶上に炭化珪素単結晶を成長させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】 本発明は、マイクロパイプ欠陥が閉塞された炭化珪素(SiC)単結晶の製造方法およびマイクロパイプ欠陥が閉塞された炭化珪素単結晶に関する。

【0002】

【従来の技術】 SiC単結晶を種結晶として、改良レーリー法(昇華法)にてSiC単結晶を製造する際、マイクロパイプ欠陥(中空貫通欠陥)と呼ばれる直徑サブμm乃至数μmの中空貫通孔が略成長方向に沿って伸長し、成長結晶中に内在される。マイクロパイプ欠陥はデバイスの電気的特性に悪影響を与えるため、マイクロパイプ欠陥があるSiC単結晶はデバイス形成用の基板に適さない。このため、マイクロパイプ欠陥を低減することが重要な課題となっている。

20 【0003】マイクロパイプ欠陥の低減方法として、米国特許第5,679,153号明細書や特許第2804860号公報や特許第2876122号公報に示される方法が提案されている。

【0004】米国特許第5,679,153号明細書に示される方法は、シリコン中のSiC溶融を用いた液相エピタキシー法によって結晶成長させると、エピタキシャル成長途中でマイクロパイプ欠陥が閉塞されていくことをを利用して、マイクロパイプ欠陥を有する種結晶(欠陥密度: 50~400cm⁻²)上にマイクロパイプ欠陥が低減されたエピタキシャル層(欠陥密度: 0~50cm⁻²)を成長させている。

30 【0005】特許第2804860号公報に示される方法は、種結晶の成長面として(0001)面に垂直な面を使用することによって、アルカリエッティングに際し、六角形エッチピットが全く観察されない単結晶、つまりマイクロパイプ欠陥が存在しない単結晶を種結晶上に成長させている。

40 【0006】特許第2876122号公報に示されている方法は、α(六方晶)-SiC単結晶基板(種結晶)の表面に、熱化学的蒸着(CVD)法によりβ(立方晶)-SiCもしくはα-SiCの多結晶膜の成膜と、それによって得られた複合体に対する熱処理とを複数回繰り返すことにより、複数層のβ-SiCもしくはα-SiC多結晶膜をα-SiC単結晶基板(種結晶)の結晶軸と同一方位に配向(ある種の固相エピタキシャル成長)させることによって、種結晶上にマイクロパイプ欠

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マイクロパイプ欠陥(6)を有する炭化珪素単結晶からなる基板結晶(1)を用意する工程と、前記基板結晶に形成された前記マイクロパイプ欠陥の開口部の少なくとも一方を被覆材料(5)で被覆する被覆工程と、

熱処理を施すことにより、前記基板結晶に存在する前記マイクロパイプ欠陥を前記基板結晶の内部で閉塞させ、前記マイクロパイプ欠陥の少なくとも一部を閉塞孔(7)にする閉塞工程と、

前記マイクロパイプ欠陥の一部が閉塞孔となった前記基板結晶の前記被覆材料を除去したのち、該基板結晶を種結晶として炭化珪素単結晶を成長させる成長工程とを含み、

前記成長させた炭化珪素単結晶を再度基板結晶として、前記被覆工程、前記閉塞工程及び成長工程を少なくとも一回繰り返し、該基板結晶に形成されているマイクロパイプ欠陥を閉塞させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項2】 マイクロパイプ欠陥(6)を有する炭化珪素単結晶からなる基板結晶(1)を用意する工程と、前記基板結晶に形成されたマイクロパイプ欠陥の開口部の少なくとも一方を被覆材料(5)で被覆する被覆工程と、

熱処理を施すことにより、前記基板結晶に存在する前記マイクロパイプ欠陥を前記基板結晶の内部で閉塞させ、前記マイクロパイプ欠陥の少なくとも一部を閉塞孔(7)にする閉塞工程とを有し、

前記マイクロパイプ欠陥が閉塞孔となった前記基板結晶の前記被覆材料を除去したのち、再度、前記被覆工程及び前記閉塞工程を行う工程を少なくとも一回繰り返し、前記基板結晶に形成されているマイクロパイプ欠陥を閉塞させることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項3】 前記閉塞工程では、前記熱処理温度を2200~2500℃とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項4】 前記被覆工程では、前記基板結晶のうちの(000-1)面を前記被覆材料で被覆することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1つに記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項5】 前記被覆工程では、前記被覆材料の表面上に、該被覆材料が熱エッティングされることを防止するための表面保護膜を配置する工程を含むことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1つに記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項6】 前記閉塞工程では、前記被覆材料で被覆された前記基板結晶を炭化防止材料で覆った状態で前記熱処理を行うことを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1つに記載の炭化珪素単結晶の製造方法。

【請求項7】 前記基板結晶として4H多形の炭化珪素

陥などの結晶欠陥のない高品質、かつ、高膜厚の単結晶SiCを成長させている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記した3つの方法は共に、種結晶上に新たな単結晶を成長させ、その成長層においてマイクロパイプ欠陥密度を低減するようしている。

【0008】このため、第1の方法では、マイクロパイプ欠陥が無い部分を得るために、液相エピタキシー法にて20～75μm以上のエピタキシャル層を成長させなければならず、また、その範囲以下では、依然としてマイクロパイプ欠陥が存在するという問題がある。また、このように形成されたエピタキシャル層を種結晶として、再び昇華法によって単結晶成長を行うと、マイクロパイプ欠陥が閉塞された部分が薄いことから、その閉塞された部分が昇華して再びマイクロパイプ欠陥の開口部を生じる可能性があり、種結晶の試料調整や昇華法成長条件の適正化が困難であるという問題もある。

【0009】一方、第2の方法では、マイクロパイプ欠陥の発生を抑制する点では効果があるが、成長させた単結晶に新たな積層欠陥が導入されるため、基板の電気的特性に異方性を生じ、電子デバイス用基板としては適さないという問題がある。

【0010】他方、第3の方法では、 α -SiC単結晶基板（種結晶）の表面にCVD法で β -SiCもしくは α -SiC多結晶膜を形成するため、結晶粒界を内在したSiC複合体が得られる。この複合体を熱処理し、種結晶上に固相エピタキシャル成長させると、 β -SiCもしくは α -SiC多結晶膜中の結晶子が派生成長（over growth）して明確な結晶粒界は熱処理とともに減少していくが、上記結晶粒界や不均一相変態に伴う結晶境界などにおける内部歪みを原因とした結晶欠陥が導入される危惧がある。こうした欠陥はキャリアのトラップ源となるため電子デバイス用基板としては適さないという問題がある。

【0011】本発明は上記問題に鑑みてなされ、新たな成長層においてマイクロパイプ欠陥の発生、継承を抑制するのではなく、炭化珪素単結晶に存在しているマイクロパイプ欠陥を炭化珪素単結晶の内部で閉塞させることができるようにすることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1に記載の発明では、マイクロパイプ欠陥（6）を有する炭化珪素単結晶からなる基板結晶（1）を用意する工程と、基板結晶に形成されたマイクロパイプ欠陥の開口部の少なくとも一方を被覆材料（5）で被覆する被覆工程と、熱処理を施すことにより、基板結晶に存在するマイクロパイプ欠陥を基板結晶の内部で閉塞させ、マイクロパイプ欠陥の少なくとも一部を閉塞孔（7）にする閉塞工程と、マイクロパイプ欠陥の一部が

閉塞孔となった基板結晶の被覆材料を除去したのち、該基板結晶を種結晶として炭化珪素単結晶を成長させる成長工程とを含み、成長させた炭化珪素単結晶を再度基板結晶として、被覆工程、閉塞工程及び成長工程を少なくとも一回繰り返し、基板結晶に形成されているマイクロパイプ欠陥を閉塞させることを特徴としている。

【0013】このように、炭化珪素単結晶からなる基板結晶を被覆材料で覆って熱処理を行えば、基板結晶の内部でマイクロパイプ欠陥を閉塞させることができる。そ

10 して、マイクロパイプ欠陥が閉塞した基板結晶を種結晶として炭化珪素単結晶を成長させた場合には、閉塞された部分については炭化珪素単結晶にマイクロパイプ欠陥が継承されないため、成長させた炭化珪素単結晶を再度基板結晶に用いて、被覆工程、閉塞工程、成長工程を少なくとも一回繰り返せば、さらにマイクロパイプ欠陥を閉塞することができる。特に、請求項7に示すように、4H多形の炭化珪素単結晶はマイクロパイプ欠陥が閉塞されにくいため、繰り返し閉塞工程を行うことが有効となる。

20 【0014】請求項2に記載の発明においては、マイクロパイプ欠陥（6）を有する炭化珪素単結晶からなる基板結晶（1）を用意する工程と、基板結晶に形成されたマイクロパイプ欠陥の開口部の少なくとも一方を被覆材料（5）で被覆する被覆工程と、熱処理を施すことにより、基板結晶に存在するマイクロパイプ欠陥を基板結晶の内部で閉塞させ、マイクロパイプ欠陥の少なくとも一部を閉塞孔（7）にする閉塞工程とを有し、マイクロパイプ欠陥が閉塞孔となった基板結晶の被覆材料を除去したのち、再度、被覆工程及び閉塞工程を行う工程を少なくとも一回繰り返し、基板結晶に形成されているマイクロパイプ欠陥を閉塞させることを特徴としている。

30 【0015】このように、マイクロパイプ欠陥の閉塞工程を行った後、被覆工程、閉塞工程を繰り返し行うことと、1回目の閉塞工程で閉塞しなかったマイクロパイプ欠陥も、2回目の閉塞工程で閉塞のための活性化エネルギーが低い場所に確率的に被覆層が形成されるために、より多くのマイクロパイプ欠陥を閉塞することができる。

【0016】なお、請求項3に示すように、閉塞工程では、熱処理温度を2200～2500℃とするのが望ましい。より好ましくは熱処理温度を2400℃前後にするのがよい。

【0017】請求項4に記載の発明においては、被覆工程では、基板結晶のうちの（000-1）C面を被覆材料で被覆することを特徴としている。

【0018】この（000-1）C面は4H多形の炭化珪素単結晶を成長させ易い面であるため、この面においてマイクロパイプ欠陥を閉塞することにより、閉塞後に4H多形の炭化珪素単結晶を成長させるのに好適である。

【0019】請求項5に記載の発明においては、被覆工程では、被覆材料の表面に表面保護膜を配置する工程を含むことを特徴としている。

【0020】このように、被覆材料の表面に表面保護膜を配置することにより、被覆材料が熱処理中に熱エッチングによって除去されてしまうことを防止でき、マイクロパイプ欠陥を確実に被覆することができる。

【0021】請求項6に記載の発明においては、閉塞工程では、被覆材料で被覆された基板結晶を炭化防止材料で覆った状態で熱処理を行うことを特徴としている。

【0022】このように、基板結晶を炭化防止材料で覆うようにすることで、熱処理中に基板結晶が炭化されることを防止することができる。この炭化防止材料としては、SiCとSiを含む粉末などの固体原料、シラン、プロパンなどの気相原料などが有効である。また、これらは、被覆材料5の熱エッチングを防止する効果もある。

【0023】なお、上記各手段の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものである。

【0024】

【発明の実施の形態】（第1実施形態）以下、図に示す実施形態について説明する。

【0025】図1に、基板結晶（炭化珪素単結晶）1のマイクロパイプ欠陥6を閉塞するのに用いる熱処理装置の概略断面図を示す。

【0026】熱処理装置は、上部が開口したるつぼ2と、るつぼ2の開口部を覆う蓋体3により構成されている。これらるつぼ2と蓋体3はグラファイトで構成されている。

【0027】るつぼ2内には、マイクロパイプ欠陥6を閉塞するための熱処理を再現性良く安定に行うための原料となる炭化珪素4が収容されている。基板結晶1は蓋体3上に支持されるようになっており、るつぼ2の開口部を蓋体3で覆ったときに、基板結晶1が炭化珪素4に対向配置されるようになっている。以下、基板結晶1の両表面のうち載置面側を載置面側表面といい、載置面の反対側を非載置面側表面という。

【0028】なお、図1において図示していないが、るつぼ2の外周には、グラファイト製の抵抗発熱体が配置されており、この抵抗発熱体によってるつぼ2内の温度、具体的には基板結晶1の温度や炭化珪素4の温度が調整可能となっている。また、図示されていないが、るつぼ2は雰囲気の圧力を調整できる容器に入れられており、るつぼ2内への不活性ガス等の導入や、雰囲気圧力の調整が可能となっている。

【0029】図1の基板結晶1の近傍を拡大したものを図2に示す。図2に示すように、基板結晶1の少なくとも一方の表面（本図では非載置面側）を被覆材料5で覆っている。例えば、基板結晶1の(000-1)C面を

被覆材料5で覆うようにしている。このようなC面（カーボン面）は、4H多形を安定に成長させる結晶面であるため、C面においてマイクロパイプ欠陥6を閉塞すれば、閉塞した後に閉塞された基板を種結晶として4H多形の炭化珪素単結晶を成長させるのに好適である。

【0030】この被覆材料5は、後述するマイクロパイプ欠陥閉塞のための熱処理に先立って、例えば、化学蒸着(CVD)法や分子線エピタキシー(MBE)法やスパッタ蒸着法や昇華法などの気相成長法、液相エピタキシー(LPE)法などの液相成長法によって予め基板結晶1上に堆積させたものである。

【0031】被覆材料5には基板結晶1と同じ結晶形のSiC、異種多形のSiCいずれも適用可能であるが、基板結晶1の材料が六方晶形炭化珪素単結晶の場合、立方晶(3C多形)の炭化珪素エピタキシャル膜が適している。

【0032】この他、被覆材料5として、SiC多結晶体、SiC焼結体、アモルファスSiC、カーボン材料（例えば黒鉛、カーボンナノチューブ、フラーレン等）、珪素を含む材料とカーボン材料の複合体、及び高融点物質（例えば、タンゲステン、炭化タンゲステン、窒化ホウ素等）を適用することもできる。

【0033】なお、図1、図2では、基板結晶1の非載置面側表面を被覆材料5で覆っているが、基板結晶1の両表面の少なくとも一方を被覆材料5で覆っていればよく、必ずしも非載置面側表面である必要はないが非載置面側表面であることが望ましい。また、後述する熱処理に先立って被覆材料5を基板結晶1上に形成させてもよいが、熱処理工程中に基板結晶1の表面に形成させてもよい。

【0034】この被覆材料5は、数 μm ～数mmの範囲で選択することができるが、マイクロパイプ欠陥閉塞のための熱処理条件の自由度と製造コストを考慮すると、数 $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の範囲で選択することが好ましい。

【0035】また、基板結晶1の厚さも任意に選択可能であるが、基板結晶1を厚くした方がよりマイクロパイプ欠陥がないものを一度に多く形成できること、さらに基板結晶1が薄すぎると変形、破損の可能性があり製造プロセス中の操作性に難点があるということを考慮すると、少なくとも $100\mu\text{m}$ 以上とするのが望ましい。

【0036】このように構成される基板結晶1を図1に示す熱処理装置内に配置したのち、熱処理を施す。

【0037】このとき、熱処理の温度条件としては、基板結晶1の温度を、 $1800\sim2500^\circ\text{C}$ の範囲となるようにする。特に基板結晶1が4H多形の場合、基板結晶1の温度が $2200\sim2500^\circ\text{C}$ の範囲となるように通常の昇華法よりも比較的高温な熱処理温度としている。このような温度範囲とした理由は、 2200°C よりも低温であるとマイクロパイプ欠陥6が閉塞しにくいくらいである。

50

いう問題があり、2500℃よりも高温であると基板結晶1が炭化するという問題があるためである。このような熱処理温度を選択することにより、基板結晶1の構成原子の気相拡散、固相拡散、表面拡散が促進され、閉塞速度を向上させることができ可能になる。なお、後述する実施例で示すように、種々の実験によれば、2400℃前後の温度がマイクロパイプ欠陥閉塞に最も適した熱処理温度であった。

【0038】そして、基板結晶1として、例えば、6H多形、4H多形のものを用いて上記条件の熱処理を施した。このマイクロパイプ欠陥6の閉塞工程を行った後の様子を図3に示す。この図は、基板結晶1として6H多形のものを用いたときのマイクロパイプ欠陥閉塞工程後の断面を示したものである。

【0039】この図に示されるように、基板結晶1として6H多形のものを用いた場合には、基板結晶1の表面に開口を有していたマイクロパイプ欠陥6のすべてが基板結晶1の表面の少なくとも一方向から閉塞された閉塞孔7となっていた。

【0040】マイクロパイプ欠陥6が閉塞されるメカニズムについては、以下のように推測される。

【0041】マイクロパイプ欠陥6は大きなバーガースベクトルを有するらせん転位芯が、大きな弾性歪みエネルギーを緩和するために中空貫通孔になったものと考えられている(F. C. Frank. Acta. Cryst. 4 (1951) 497参照)。

【0042】マイクロパイプ欠陥6の閉塞現象は上記マイクロパイプ欠陥6のメカニズムとは逆の現象が起きていると推定される。マイクロパイプ欠陥6の閉塞推定モデルを図4を用いて説明する。

【0043】被覆材料5として3C-SiCエピタキシャル膜が形成されたマイクロパイプ欠陥6を含む基板結晶1が黒鉛製の蓋体3に設置されている場合を考える(図4(a))。この状態で図1に示した熱処理装置内に配置し、適当な温度・圧力条件にて熱処理を行うと、その温度における平衡蒸気圧を保つために、マイクロパイプ欠陥6の周辺、3C-SiCエピタキシャル膜及び蓋体のグラファイトから、Si、Si₂C、Si₂C等の蒸気種が図中の矢印のように昇華する。(図4(b))。

【0044】その後、現在まだ理由は明らかでないが、閉塞箇所の透過電子顕微鏡観察結果から、黒鉛製の蓋体3との界面及び被覆材との界面において、大きなバーガースベクトルを有するらせん転位(Super Screw Dislocation)から形成されるマイクロパイプ欠陥6が分解されて、1c(6H-SiCの場合、c=1.5nmで、cは単位格子のc軸長に対応する。)以下のバーガースベクトルを有する数本のらせん転位の集合体(積層欠陥、刃状転位を含む)となるとともに、中空孔にSiCが析出したと推定される。

【0045】なぜなら、その箇所においては、表面を有する中空孔であるよりSiCが析出した方が、表面を形成していることによる表面エネルギー不利が解消され、さらに、環境相(気相)の分子が結晶中に組み込まれることによる自由エネルギーの低下が、SiCの析出によって生じる結晶中の歪みエネルギーによる損失を上回るため、全系として自由エネルギーの利得がある。このため、昇華-再析出(再配列)が進行したと推定される(図4(c)(d))。

10 【0046】なお、閉塞のための原子の移動(拡散)は気相を介して行われるよう説明したが、空孔、格子間原子を介した固体内拡散、マイクロパイプ欠陥内壁表面の表面拡散によって行われるメカニズムも考えられ得る。

【0047】本実施形態のマイクロパイプ欠陥6を有する炭化珪素単結晶1の少なくとも一方の面を被覆材料5で被覆して(黒鉛製蓋体3に設置しただけの場合も含む)熱処理を行うことがマイクロパイプ欠陥6(らせん転位)のバーガースベクトルを分解する役目を果たし、結果的にマイクロパイプ欠陥6が閉塞されて閉塞孔7となる効果を奏したと推定される。

【0048】一方、基板結晶1として4H多形のものを用いた場合には、複数のマイクロパイプ欠陥6のうち閉塞されたものもあれば、閉塞されていないものもあった。

【0049】つまり、6H多形の場合には、被覆材料5はマイクロパイプ欠陥閉塞現象においてマイクロパイプ欠陥6の閉塞の活性エネルギーを低下させるという意味で触媒的な作用を果たしていると考えられるが、4H多形の場合、被覆材料5が明確な触媒作用を果たしていないようである。

【0050】しかも、6H多形の場合とは異なり、4H多形の場合は、一旦閉塞が始まても容易に閉塞が進行しない。これは、4H多形の結晶中と6H多形の結晶中のマイクロパイプ欠陥6において、それらの構成転位(らせん転位、刃状転位)および内部歪みエネルギーに差があるため、多形間や各マイクロパイプ欠陥6の間の少なくとも一方において、若しくは一本のマイクロパイプ欠陥6においてもマイクロパイプ欠陥閉塞の活性エネルギーが異なることを示唆している。4H多形のものについて実験したところ、マイクロパイプ欠陥6が破線状に閉塞しており、このことからもマイクロパイプ欠陥閉塞の活性エネルギーが異なると考えられる。

【0051】そこで、マイクロパイプ欠陥6を完全に閉塞するために閉塞工程の後にさらに以下の工程を行う。

【0052】まず、上記熱処理装置から基板結晶1を取り出し、基板結晶1から被覆材料5を除去したのち、基板結晶1を種結晶として、昇華法などにより基板結晶1に炭化珪素単結晶を成長させる。

【0053】このとき、基板結晶1を種結晶として成長させた炭化珪素単結晶(成長層)には、基板結晶1で閉

塞されたマイクロパイプ欠陥6は継承されず、閉塞されてなかったマイクロパイプ欠陥6のみが継承される。

【0054】このため、基板結晶1として6H多形のものを用いた場合には、マイクロパイプ欠陥6が成長層に継承されず、4H多形のものを用いた場合においても、マイクロパイプ欠陥6が閉塞されなかった部分についてだけマイクロパイプ欠陥6が成長層に継承される。

【0055】この後、成長させた炭化珪素単結晶を切り出し、この切り出した炭化珪素単結晶を再度基板結晶1として、上記閉塞工程を繰り返す。すなわち、切り出した基板結晶1の少なくとも一方の表面を被覆材料5で覆い、その後、上記条件の熱処理を行う。

【0056】これにより、基板結晶1として4H多形のものを用いた場合においても、1度目の熱処理時には閉塞されなかったマイクロパイプ欠陥6が閉塞される。このように、一旦閉塞されたマイクロパイプ欠陥6が成長層に継承されない現象を利用することにより、1度のマイクロパイプ欠陥閉塞工程によってマイクロパイプ欠陥6が完全に閉塞されなくても、成長層を再度基板結晶1としてマイクロパイプ欠陥閉塞工程を施すことで、よりすべてのマイクロパイプ欠陥6を閉塞することができる。

【0057】そして、これまで困難だった4H結晶中のマイクロパイプ欠陥6を閉塞することができるため、多形を問わず、マイクロパイプ欠陥6が実質的に存在しない炭化珪素単結晶を製造することができる。

【0058】なお、ここでは、2度のマイクロパイプ欠陥閉塞工程を行う場合を示しているが、2度行ってもマイクロパイプ欠陥6が完全に閉塞しない場合には、3度以上マイクロパイプ欠陥閉塞工程を繰り返し行うことによって、基板結晶1として4H多形のものを用いた場合にもマイクロパイプ欠陥6を完全に閉塞することができる。また、上述したように、4H多形の場合にはマイクロパイプ欠陥6が閉塞されにくいため上記閉塞工程を繰り返し行うことが特に有効であるが、6H多形やその他の多形の場合においても、1度のマイクロパイプ欠陥閉塞工程で完全にマイクロパイプ欠陥6が閉塞されなかった場合が有り得るため、このような場合には上記閉塞工程を繰り返し行うことが有効である。

【0059】このようにして得られた基板結晶1からマイクロパイプ欠陥6が存在しない領域((0001)面に平行な基板若しくはoff-axis基板)を切り出すことによって、全くマイクロパイプ欠陥6のない基板結晶1を得ることができる。こうして得られた基板結晶は、そのまま高性能の高耐圧、高周波数、高速、耐環境デバイス用の基板として供することができる。また、マイクロパイプ欠陥6が閉塞された基板結晶1を再び昇華法の種結晶として供することも可能であり、これにより得られた炭化珪素単結晶インゴットから数多くの基板を切り出して加工処理することで、炭化珪素単結晶基板の

製造コストの大幅な低減を図ることができる。

【0060】そして、一旦成長によって生じたマイクロパイプ欠陥6を、その基板中やその基板を種結晶として成長させた単結晶基板中で閉塞できるため、基板の大口径化プロセス、すなわち、基板口径を順次拡大するための数多くの成長実験に多大な労力を要する必要がなくなり、製造コストを大幅に削減することができる。

【0061】本実施形態の変形例として、被覆材料5の上にさらに表面保護部材を配置した状態で上記熱処理を行うようにしてもよい。このように、表面保護部材を被覆材料5上に配置すると、熱処理の際、被覆材料5が熱エッチングにより昇華して消失してしまうことがなく、マイクロパイプ欠陥6の開口部が、被覆材料5によって隙間なく塞がれた状態を熱処理時に実現できるため、マイクロパイプ欠陥6を確実に閉塞させることができる。また、閉塞孔7を形成した後、被覆材料5を除去する際に、被覆材料5や炭化珪素単結晶の厚さが熱処理前と比べて変化しないため除去量が正確にわかり、閉塞孔7まで除去してしまうことを防止できる。

【0062】表面保護部材の材料としては、タンゲステン、タンタルなどの高融点金属、黒鉛などのカーボン材料、炭化珪素基板あるいは炭化珪素粉末などの高融点物質を用いることができる。これらの材料は熱処理温度においても比較的安定であるので表面保護部材として好ましい。

【0063】また、熱処理において基板結晶1が炭化しないように、基板結晶1の近傍に炭化防止材料を配置してもよい。図5に炭化防止材料を配置した熱処理装置の簡略断面図を示す。炭化防止材料として、例えば、SiCとSiを含む粉末などの固体原料、シラン、プロパンなどの気相原料などを用いることができる。また、これらは、被覆材料5の熱エッチングを防止する効果もある。

【0064】(第2実施形態)上記第1実施形態では、マイクロパイプ欠陥6を閉塞した基板結晶1の上に炭化珪素単結晶を成長させ、この成長させた炭化珪素単結晶を切り出したものを再度基板結晶1に用いてマイクロパイプ欠陥閉塞工程を繰り返すようにしているが、本実施形態のようにしてもよい。

【0065】まず、第1実施形態と同様に、被覆材料5によって被覆した基板結晶1に対してマイクロパイプ欠陥閉塞工程を行い、基板結晶1のマイクロパイプ欠陥6を閉塞する。これにより、まだすべてのマイクロパイプ欠陥6が閉塞していない基板結晶1が得られる。

【0066】次に、基板結晶1のうち、マイクロパイプ欠陥6が閉塞された領域を切り出し、この切り出した表面に再度被覆材料5を配置する。このようにすることで、被覆材料5によって被覆する位置を変化させることができる。

【0067】すなわち、第1実施形態において説明した

ように、1本のマイクロパイプ欠陥6においてもその場所毎に閉塞の活性化エネルギーが異なるため、マイクロパイプ欠陥6の被覆位置を変化させることによって、閉塞の活性化エネルギーを低下させることが可能となり、よりすべてのマイクロパイプ欠陥6を閉塞することができる。

【0068】そして、上記熱処理条件にてマイクロパイプ欠陥閉塞工程を行う。これにより、まだすべてのマイクロパイプ欠陥6が完全に閉塞していないければ、また基板結晶1の表面を切り出し、マイクロパイプ欠陥閉塞工程を繰り返す。

【0069】このようにすることで、基板結晶1の厚み内でマイクロパイプ欠陥6を完全に閉塞することができる。このようにマイクロパイプ欠陥6が閉塞された基板結晶1も第1実施形態と同様に高性能デバイスに使用したり、炭化珪素単結晶成長用の種結晶として用いることができる。

【0070】本実施形態においても、第1実施形態の変形例で示したように、被覆材料5の表面を表面保護部材で覆う、及び基板結晶1の近傍に炭化防止材料を配置するようにすれば、上記と同様の効果を得ることができる。

【0071】なお、マイクロパイプ欠陥閉塞のための熱処理装置として、図1に示すように、蓋体3が位置するつぼ2の上部に基板結晶1を配置し、下部に炭化珪素4を配置する場合について説明したが、これ以外の装置、例えば図5に示すように炭化防止材料4で基板結晶1を覆うようにしてもよい。また、つぼ2の上部に炭化珪素4、下部に基板結晶1を配置する場合についても適用可能である。また、縦型の熱処理装置について述べたが、横型の熱処理装置にも適用可能である。さらに、加熱方式も従来周知の高周波誘導加熱方式を用いても同様な効果が得られる。

【0072】なお、基板結晶1が炭化珪素の場合について述べたが、それ以外の結晶、例えば、ZnS等の中空貫通欠陥を有する材料にも上記方法を適用することができる。

【0073】

【実施例】以下、本実施形態における実施例について具体的に説明する。

【0074】(実施例1) 本実施例は、上記第1実施形態を具体的に実験したものである。

【0075】まず欠陥密度が約 50 cm^{-2} のマイクロパイプ欠陥6を有する厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の4H多形のSiC単結晶で構成された基板結晶1を用意し、この基板結晶1のC面に被覆材料5として3C-SiCのエピタキシャル膜をCVD法を用いて約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで形成した。

【0076】微分干渉顕微鏡、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、マイクロパイプ欠陥6

の開口部は3C-SiCのエピタキシャル膜によって隙間なく塞がれていた。なお、基板結晶1の表面は(001)ジャスト面を用いており、3C-SiCのエピタキシャル膜は(111)面を成長面として成膜されている。

【0077】次に、上記被覆材料5の表面に表面保護部材として厚さ約 $800\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイト板をカーボン系接着剤で固定した状態で、基板結晶1を図1に示した熱処理装置に配置した。マイクロパイプ欠陥閉塞熱処理

10 工程として、雰囲気圧力が $6.67 \times 10^4\text{ Pa}$ (500 Torr)、基板結晶1の温度が 2390°C 、炭化珪素4と基板結晶1の間の温度差が 10°C (炭化珪素4の温度= 2400°C)となるようにして24時間の熱処理を行った。

【0078】このような工程を経て得られた基板結晶を(0001)面に平行に鏡面研磨した後、微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡を用いてその表面を詳細に観察した。その結果、マイクロパイプ欠陥6のうち開口部が結晶表面から露出していたものは全体の約20%であり、残り約20%は鏡面研磨面において開口部を持たない状態、すなわち完全に塞がれた状態になっていた。

【0079】このような工程で得られた基板結晶1を種結晶として、昇華法成長を行った。その後、得られた4H多形の単結晶インゴットから基板結晶2を切り出し、鏡面研磨した後、偏光顕微鏡を用いてマイクロパイプ欠陥密度を評価した。その結果、マイクロパイプ欠陥密度は、マイクロパイプ欠陥閉塞工程を施す前には約 50 cm^{-2} であったのが約 10 cm^{-2} に減少していた。

【0080】そして、上記全工程を再度繰り返した結果、最終的にマイクロパイプ欠陥密度が約 1 cm^{-2} まで減少した。

【0081】(実施例2) 本実施例は、上記第2実施形態を具体的に実験したものである。

【0082】まず欠陥密度が約 50 cm^{-2} のマイクロパイプ欠陥6を有する厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の4H多形のSiC単結晶で構成された基板結晶1を用意し、この基板結晶1のC面に被覆材料5として3C-SiCのエピタキシャル膜をCVD法を用いて約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで形成した。

【0083】微分干渉顕微鏡、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、マイクロパイプ欠陥6の開口部は3C-SiCのエピタキシャル膜によって隙間なく塞がれていた。なお、基板結晶1の表面は(001)ジャスト面を用いており、3C-SiCのエピタキシャル膜は(111)面を成長面として成膜されている。

【0084】次に、上記被覆材料5の表面に表面保護部材として厚さ約 $800\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイト板をカーボン系接着剤で固定した状態で、基板結晶1を図1に示した熱処理装置に配置した。マイクロパイプ欠陥閉塞熱処理

工程として、雰囲気圧力が $6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、基板結晶1の温度が 2230°C 、炭化珪素4と基板結晶1の間の温度差が 60°C （炭化珪素4の温度= 2290°C ）となるようにして24時間の熱処理を行った。

【0085】このような工程を経て得られた基板結晶を（0001）面に平行に鏡面研磨した後、微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡を用いてその表面を詳細に観察した。その結果、マイクロパイプ欠陥6のうち開口部が結晶表面に露出していたものは全体の約45%であり、残り約55%は鏡面研磨面において開口部を持たない状態、すなわち完全に塞がれた状態になっていた。

【0086】このような工程で得られた基板結晶1を用いて、再度上記プロセスを繰り返した。その後、得られた基板結晶1を（0001）面に平行に鏡面研磨した後、微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡を用いてその表面を詳細に観察した。その結果、マイクロパイプ欠陥6のうち開口部が結晶表面から露出していたものは全体の約25%であり、残り約75%のものは鏡面研磨面において開口部を持たない状態、すなわち完全に塞がれた状態になっていた。

【0087】以上のプロセスをさらに2回繰り返すことによって、最終的なマイクロパイプ欠陥密度は約 5 cm^{-2} まで減少した。

【0088】（実施例3）本実施例は、実施例1に対して、図5に示す熱処理装置を用いた場合を示している。

【0089】まず欠陥密度が約 50 cm^{-2} のマイクロパイプ欠陥6を有する厚さ $300 \mu\text{m}$ の4H多形のSiC単結晶で構成された基板結晶1を用意し、この基板結晶1のC面に被覆材料5として3C-SiCのエピタキシャル膜をCVD法を用いて約 $15 \mu\text{m}$ の厚さで両面に形成した。

【0090】微分干渉顕微鏡、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、マイクロパイプ欠陥6の開口部は3C-SiCのエピタキシャル膜によって隙間なく塞がれていた。なお、基板結晶1の表面は（0001）ジャスト面を用いており、3C-SiCのエピタキシャル膜は（111）面を成長面として成膜されている。

【0091】次に、基板結晶1を図5に示した熱処理装置に配置した。マイクロパイプ欠陥閉塞熱処理工程として、雰囲気圧力が $6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ （500 Torr）、基板結晶1の温度が 2390°C 、炭化防止材料4としてのSiCとSiの混合粉末と基板結晶1の間の温度差が数°C（炭化防止材料4の温度= 2400°C ）となるようにして24時間の熱処理を行った。

【0092】このような工程を経て得られた基板結晶を（0001）面に平行に鏡面研磨した後、微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡を用いてその表面を詳細に観察した。その結果、マイクロパイプ欠陥6のうち開口部が結晶表面から露出していたものは全体の約10%であり、残り約

90%は鏡面研磨面において開口部を持たない状態、すなわち完全に塞がれた状態になっていた。

【0093】このような工程で得られた基板結晶1を種結晶として、昇華法成長を行った。その後、得られた4H多形の単結晶インゴットから基板結晶2を切り出し、鏡面研磨した後、偏光顕微鏡を用いてマイクロパイプ欠陥密度を評価した。その結果、マイクロパイプ欠陥密度は、マイクロパイプ欠陥閉塞工程を施す前には約 50 cm^{-2} であったのが約 5 cm^{-2} に減少していた。

10 【0094】そして、上記全工程を再度繰り返した結果、最終的にマイクロパイプ欠陥密度が約 0.5 cm^{-2} まで減少した。

【0095】（実施例4）本実施例は、実施例1に対して被覆材料5の表面保護部材を用いなかった場合を示している。

【0096】まず欠陥密度が約 50 cm^{-2} のマイクロパイプ欠陥6を有する厚さ $300 \mu\text{m}$ の4H多形のSiC単結晶で構成された基板結晶1を用意し、この基板結晶1のC面に被覆材料5として3C-SiCのエピタキシャル膜をCVD法を用いて約 $15 \mu\text{m}$ の厚さで形成した。

【0097】微分干渉顕微鏡、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、マイクロパイプ欠陥6の開口部は3C-SiCのエピタキシャル膜によって隙間なく塞がれていた。なお、基板結晶1の表面は（0001）ジャスト面を用いており、3C-SiCのエピタキシャル膜は（111）面を成長面として成膜されている。

【0098】次に、上記第1実施例で用いた被覆材料530の表面保護部材を用いずに、基板結晶1を図1に示した熱処理装置に配置した。マイクロパイプ欠陥閉塞熱処理工程として、雰囲気圧力が $6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、基板結晶1の温度が 2390°C 、炭化珪素4と基板結晶1の間の温度差が 10°C （炭化珪素4の温度= 2400°C ）となるようにして24時間の熱処理を行った。

【0099】このような工程を経て得られた基板結晶1を（0001）面に平行に鏡面研磨した後、微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡を用いてその表面を詳細に観察した。その結果、マイクロパイプ欠陥6のうち開口部が結晶表面から露出していたものは全体の約85%であり、残り約15%が鏡面研磨面において開口部を持たない状態、すなわち完全に塞がれた状態になっていた。

40 【0100】このような工程で得られた基板結晶1を種結晶として、昇華法成長を行った。その後、得られた4H多形の単結晶インゴットから基板結晶2を切り出し、鏡面研磨した後、偏光顕微鏡を用いてマイクロパイプ欠陥密度を評価した。その結果、マイクロパイプ欠陥密度は、マイクロパイプ欠陥閉塞工程を施す前には約 50 cm^{-2} であったのが約 45 cm^{-2} に減少しただけであった。

【0101】そして、上記全工程を再度、繰り返した結果、最終的にマイクロパイプ欠陥密度が約 40 cm^{-2} まで僅かに減少した。

【0102】このように、表面保護部材がない場合にもマイクロパイプ欠陥6が閉塞されるが、被覆材料5が熱エッチングされるため、表面保護部材がある場合と比べてマイクロパイプ欠陥6の閉塞が十分でないといえる。

【0103】(実施例5) 本実施例は、上記実施形態における熱処理の温度条件よりも比較的低温で熱処理を行った場合である。

【0104】まず欠陥密度が約 50 cm^{-2} のマイクロパイプ欠陥6を有する厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ の4H多形のSiC単結晶で構成された基板結晶1を用意し、この基板結晶1のC面に被覆材料5として3C-SiCのエピタキシャル膜をCVD法を用いて約 $15\text{ }\mu\text{m}$ の厚さで形成した。

【0105】微分干渉顕微鏡、偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて観察したところ、マイクロパイプ欠陥6の開口部は3C-SiCエピタキシャル膜によって隙間なく塞がれていた。なお、基板結晶1の表面は(0001)ジャスト面を用いており、3C-SiCエピタキシャル膜は(111)面を成長面として成膜されている。

【0106】次に、上記被覆材料5の表面に厚さ約 $80\text{ }\mu\text{m}$ のグラファイト板をカーボン系接着剤で固定した状態で、基板結晶1を図1に示した熱処理装置に配置した。マイクロパイプ欠陥閉塞熱処理工程として、雰囲気圧力が $6.65 \times 10^4\text{ Pa}$ 、基板結晶1の温度が 2100°C 、炭化珪素4と基板結晶1の間の温度差が 10°C となるようにして24時間の熱処理を行った。

【0107】このような工程を経て得られた基板結晶を(0001)面に平行に鏡面研磨した後、微分干渉顕微鏡と偏光顕微鏡を用いてその表面を詳細に観察した。その結果、マイクロパイプ欠陥6のうち開口部が結晶表面

から露出していたものは全体の約80%であり、残り約20%は鏡面研磨面において開口部を持たない状態、すなわち完全に塞がれた状態になっていた。

【0108】このような工程で得られた基板結晶1を種結晶として、昇華法成長を行った。その後、得られた4H多形の単結晶インゴットから基板結晶2を切り出し、鏡面研磨した後、偏光顕微鏡を用いてマイクロパイプ欠陥密度を評価した。その結果、マイクロパイプ欠陥密度は、マイクロパイプ欠陥閉塞工程を施す前には約 50 cm^{-2} であったのが約 40 cm^{-2} に減少していた。

【0109】そして、上記全工程を再度、繰り返した結果、最終的にマイクロパイプ欠陥密度が約 30 cm^{-2} まで減少した。

【0110】このように、上記温度条件より比較的低温であってもマイクロパイプ欠陥6を閉塞する効果が得られるが、第1実施形態で示した温度条件とするのが好適であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態を適用する熱処理装置内に基板結晶1を配置したときの図である。

【図2】図1に示す基板結晶1の近傍を拡大した図である。

【図3】マイクロパイプ欠陥閉塞工程としての熱処理を行った後における基板結晶1の様子を示す図である。

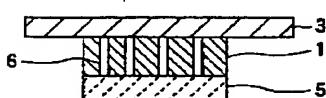
【図4】マイクロパイプ欠陥閉塞のメカニズムを説明するための図である。

【図5】炭化防止材料を配置した熱処理装置を説明するための図である。

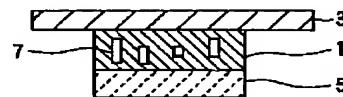
【符号の説明】

30 1…基板結晶、2…るつぼ、3…蓋体、4…炭化珪素原料、5…被覆材料、6…マイクロパイプ欠陥、7…閉塞孔。

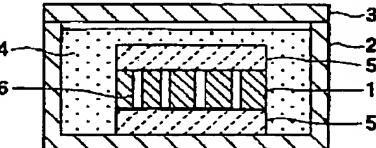
【図2】



【図3】

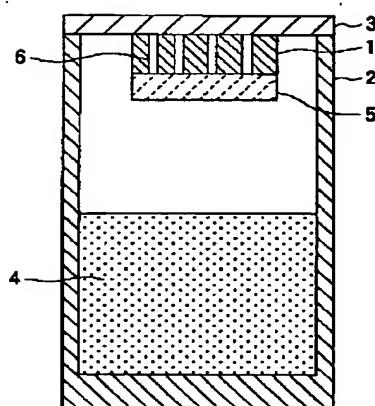


【図5】



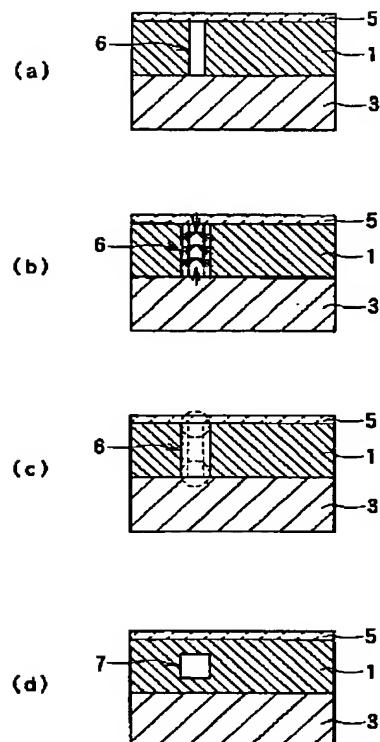
- 1: 炭化珪素単結晶(基板結晶)
- 2: るつぼ
- 3: 蓋体
- 4: 炭化防止材料
- 5: 被覆材料
- 6: マイクロパイプ欠陥

【図1】



- 1: 炭化珪素単結晶(基板結晶)
 2: るっぽ
 3: 壁体
 4: 炭化珪素
 5: 被覆材料
 6: マイクロパイプ欠陥
 7: 閉塞孔

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 杉山 尚宏

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 谷 俊彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 神谷 信雄

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 廣瀬 富佐雄

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

F ターム(参考) 4G077 AA10 BE08 DA01 DB01 ED01

FE07 FE11 FE19

5F045 AB06 AF02 AF12 BB12 HA16